

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194027

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/46

H01B 3/12

H01G 4/12

(21)Application number : 04-006503

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.01.1992

(72)Inventor : YAMAMOTO TAJIROU

(54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a ceramic composition sinterable at relatively low temperatures, having high reliability, good temperature characteristics and high dielectric constant by incorporating a specific composition consisting mainly of barium titanate with each specified amount of zirconate like lead zirconate, stannate and specific titanate.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100mol of a dielectric composition comprising (1) 68.3-97.89mol% of BaTiO₃, (2) 1-20mol% of PbZrO₃, (3) 0.6-3mol% of Cu₂O, (4) 0.2-4mol% of ZnO, (5) 0.01-0.7mol% of Mn₂O₃, and (6) 0.3-4mol% of a rare earth metal oxide with (B) 1-20mol of at least one kind selected from zirconates except PbZrO₃, stannates and titanates except BaTiO₃. With addition of PbZrO₃, the composition becomes highly flat in temperature characteristics, satisfying the F-characteristics in the JIS standard, realizing high dielectric constant, and being sinterable at temperatures as low as $\leq 1200^{\circ}\text{C}$. Furthermore, addition of at least one kind selected from zirconates except PbZrO₃, stannates and titanates maintains the F-characteristics for the temperature characteristics as well as realizes a dielectric constant of ≥ 20000 at ca. room temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194027

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46		D 7310-4G		
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		
H 0 1 G 4/12	4 1 5	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-6503

(22)出願日 平成4年(1992)1月17日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 山本 泰治郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 誘電体セラミック組成物

(57)【要約】

【目的】 1200℃以下の温度で焼結でき、静電容量の温度特性が平坦で、高誘電率を有する誘電体セラミック組成物を得る。

【構成】 チタン酸バリウムにジルコン酸鉛、酸化銅、酸化亜鉛、酸化マンガン、希土類酸化物から成る組成物を主成分として、これにジルコン酸鉛以外のジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸バリウム以外のチタン酸塩の中から選ばれた一種以上を特定量添加する。

【効果】 1200℃以下の温度で焼結でき、温度特性が平坦となると同時に室温付近での誘電率が飛躍的に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一成分として68.3～97.89mol%のチタン酸バリウム、第二成分として1～20mol%のジルコン酸鉛、第三成分として0.6～3mol%の酸化銅、第四成分として0.2～4mol%の酸化亜鉛、第五成分として0.01～0.7mol%の酸化マンガン、第六成分として0.3～4mol%の希土類酸化物からなる誘電性セラミック組成物100mol%に対し、第七成分として、ジルコン酸鉛を除くジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸バリウムを除くチタン酸塩の中から選ばれた一種以上を1～20mol%含有する誘電体セラミック組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体セラミック組成物に関するものであり、さらに詳しくは、コンデンサー用途として適した強誘電体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、チタン酸バリウムを主成分とする強誘電体セラミック組成物は、焼結温度が、1300℃以上と極めて高いため、積層コンデンサー用途として用いる場合、内部電極材料として高温の焼結温度に耐え得る高融点貴金属、例えば、白金、パラジウム、金、等が用いられている。これらの貴金属は高価なものであるため、積層コンデンサーのコストも高いものとなる。また高温で焼結するため、焼結炉の設計、焼結に要するエネルギー等も問題となってくる。すなわち、積層コンデンサーを製造する場合、コストの面から、内部電極材料として、安価な銀を主成分とすることが好ましく、また、炉の設計が容易であるためにも、低温で焼結可能な強誘電体セラミック組成物が強く望まれている。

【0003】特開平1-201069号公報には、チタン酸バリウムに特定量の酸化亜鉛、酸化マンガン、希土類酸化物、酸化銅を添加することにより、1200℃以下の温度で焼結でき、グレインが均一であり電気特性（例えば、誘電率、絶縁抵抗、誘電損失）が良好で同時に信頼性を満足すること、さらに、スズ酸バリウムとスズ酸カルシウムを特定量添加することにより、上記特性を損ねることなく室温付近の誘電率が12000以上にまで高まることが開示されている。しかしこの方法で得られる誘電体セラミックスは静電容量の温度特性（容量変化率の温度依存性）が悪く、例えば、JISの各規格に温度特性を適合させると高容量が得られなくなり、実用上において重大な問題となる。また、近年積層セラミックコンデンサーの高容量化・小型化に伴い、さらに高誘電率の誘電体セラミック組成物が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は1200℃以下の温度で焼結でき、グレインが均一で高信頼性である

と同時に、良好な温度特性とさらに一層の高誘電率を有する誘電体セラミック組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討を重ねた結果、チタン酸バリウムにジルコン酸鉛、酸化銅、酸化亜鉛、酸化マンガン、希土類酸化物から成る組成物を主成分として、これにジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸塩の中から選ばれた一種以上を特定量添加した際に、1200℃以下の温度で焼結でき、温度特性が平坦となると同時に室温付近での誘電率が飛躍的に向上することを見出し本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、第一成分として68.3～97.89mol%のチタン酸バリウム、第二成分として1～20mol%のジルコン酸鉛、第三成分として0.6～3mol%の酸化銅、第四成分として0.2～4mol%の酸化亜鉛、第五成分として0.01～0.7mol%の酸化マンガン、第六成分として0.3～4mol%の希土類酸化物からなる誘電性セラミック組成物100mol%に対し、第七成分として、ジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸塩の中から選ばれた一種以上を1～20mol%含有する誘電体セラミック組成物に関するものである。

【0007】本発明の第二成分として、ジルコン酸鉛を添加した誘電体セラミック組成物は、無添加の場合に比べ温度特性は極めて平坦になり、JIS規格のF特性（-25～+85℃の温度範囲で容量変化率が+30～-80%以内）を満足すると同時に、室温付近で16000以上の高誘電率が得られる。さらにジルコン酸鉛の添加量により温度特性の制御が容易であり、温度特性を平坦にしJIS規格のE特性（-25～+85℃の温度範囲で容量変化率が+20～-55%以内）を満足させても、室温付近の誘電率は8000以上に保つことができる。これら各特性における誘電率は従来に比べ極めて高く、かつ、1200℃以下の低温で焼結可能である。また、第七成分として、ジルコン酸バリウムを特定量添加すると、温度特性はF特性を維持し、同時に室温付近で20000以上の誘電率が得られる。

【0008】本発明のセラミック組成物中のチタン酸バリウムの割合は、68.3～97.89mol%の範囲である。その割合が、97.89mol%より多いと1200℃以下の温度で焼結が困難となり、68.3mol%より少ないと焼結時に著しい素地の変形が生じる。ジルコン酸鉛の割合は、 $PbZrO_3$ の形として1～20mol%の範囲である。その量が1mol%未満では、添加効果はあまり顕著ではなく、誘電率の温度特性も平坦にならない。また、20mol%以上では誘電率が著しく低下する。

【0009】酸化銅の割合はCuOとして0.6～3mol%の範囲である。3mol%より多い場合はデラミ

ネーションが著しく、誘電損失の値も大きくなる。また、焼結時のグレインサイズが不均一で大きくなり、信頼性も極めて悪化する。0.6mol%より少ない場合は低温焼結が困難となる。酸化亜鉛の割合はZnOの形として0.2~4mol%の範囲である。4mol%を越えると1200℃以下での焼結が困難であり、グレインの不均一性、絶縁抵抗の低下を招く。0.2mol%未満では添加効果がほとんど認められず、また、誘電損失も増大する。

【0010】酸化マンガンの割合は、 Mn_2O_3 の形として0.01~0.7mol%の範囲である。0.7mol%より多い場合は1200℃以下での焼結が困難であり、積層コンデンサーを製造する場合内部電極と誘電体層間でのデラミネーションが著しい。また、0.01mol%以下の場合では添加効果がほとんど認められず、信頼性が低い。

【0011】希土類酸化物 RE_mO_n ($RE=La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm,$ 等)の割合は、REとして0.3~4mol%の範囲である。添加量の増加に従い信頼性は向上するが、4mol%を越えると微構造が不均一になり易く粒成長も認められる。さらに増加すると1200℃以下での焼結が困難になる。0.3mol%以下では添加効果がほとんど認められず信頼性も低い。

【0012】第七成分としてのジルコン酸鉛を除くジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸バリウムを除くチタン酸塩の中から選ばれた、一種以上の酸化物の割合は、第一成分、第二成分、第三成分、第四成分、第五成分、第六成分の和100mol%に対して、1~20mol%の範囲である。その量が1mol%未満では、添加効果はあまり顕著ではなく、室温付近の誘電率も低い。また、20mol%以上では1200℃以下での焼結が困難となる。

【0013】本発明で使用するチタン酸バリウムは固相法、液相法(例えば蓚酸塩法、アルコキシド法)等いずれの方法で製造されたものでもよい。平均粒径が1μm以下と小さく、粒度分布の均一なものを用いた場合、一層均一な微構造を持ち、電気特性の良好な信頼性の高いセラミック誘電体が得られる。本発明では、酸化銅としては一価、二価、および一価、二価の共存しているもの、いずれのものも使用できる。酸化マンガンとしては、二価、三価、四価、七価およびそれらが共存しているもの、いずれのものも使用できる。希土類酸化物としては酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム等いずれのものも使用できる。

【0014】第七成分のジルコン酸鉛を除くジルコン酸塩としてはジルコン酸バリウム、ジルコン酸カリウム等が、スズ酸塩としてはスズ酸バリウム、スズ酸カルシウム等が、チタン酸バリウムを除くチタン酸塩としてはチ

タン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム等が好ましい例として挙げられる。また、本発明で第二成分および、第七成分として添加する酸化物においては、ジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸塩の通常の複合酸化物の形のものおよび、それらを構成する単独酸化物および/または複合酸化物を混合して添加することもできる。前記酸化物については水酸化物、炭酸塩などの無機酸塩や、蓚酸塩、アルコキシドなどの有機塩等、焼結温度以下で分解して酸化物となるものならばいずれも使用できる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0016】

【実施例1~4および比較例1~2】チタン酸バリウム、ジルコン酸鉛、酸化銅、酸化亜鉛、酸化マンガン、希土類酸化物として酸化サマリウム、および、スズ酸バリウム、スズ酸カルシウム、ジルコン酸バリウムを表1に示す割合になるように正確に秤量し、純水を加え、湿式ボールミルにより混合した。混合物を充分乾燥、粗砕した後、アクリル樹脂をバインダーにトリクロロエタンを溶媒として、ボールメディアにジルコニアを使用しペーストを調製した。得られたペーストから、ドクターブレード法で厚み20μmのグリーンシートを作成し、スクリーン印刷法により有効層50層の積層コンデンサーを試作した。内部電極として $Ag/Pd=70/30$ の材料を使用した。このチップを脱バインダーした後、1100℃、6時間焼結した。次に外部電極として銀電極を焼き付け、電気特性を測定した。

【0017】誘電率はLCRメーター〔(株)安藤電気社製、AG-4304〕を用いて、1KHz、1V、20℃の条件下で測定した静電容量と積層コンデンサーの断面を研磨し、光学顕微鏡写真を撮影して求めた誘電体厚み、有効内部電極面積より算出した。温度特性はJIS規格に従い、20℃での静電容量を基準として-25℃と+85℃での静電容量の変化率として求めた。また、信頼性の評価として高温負荷試験を行い、寿命は155℃、100VDC負荷条件下、故障率63%に到達する時間で表した。

【0018】測定結果を表2に示した。比較例1では14000以上の誘電率が得られるが、容量変化率の温度依存性は大きく、+85℃ではJIS規格のF特性を満足しない。また、温度特性を改善した比較例2では、高い誘電率が得られない。これに対してジルコン酸鉛を添加した実施例1~4では温度特性は平坦になると同時に、16000以上の誘電率が得られる。さらに、特定量のジルコン酸鉛とジルコン酸バリウムの組み合わせによる実施例2では、F特性を満足する温度特性を有し、かつ、20000以上の誘電率が得られる。また、ジルコン酸鉛の添加量により温度特性をさらに平坦にし、E

特性を満足する実施例4においても、誘電率は8000以上を維持する。信頼性については、155℃、100VDC負荷条件下においていずれも長寿命であり、高信頼性の積層コンデンサーが得られることがわかる。

【0019】以上の実施例において、チタン酸バリウム

はBaとTiのmol比がほぼ1のものを用いたが、0.05mol程度その比率がずれていても良好な特性を得ることができる。

【0020】

【表1】

	BaTiO ₃	PbZrO ₃	CuO	ZnO	Mn ₂ O ₃	Sn ₂ O ₃	BaSnO ₃	CaSnO ₃	BaZrO ₃	SrTiO ₃
実施例1	92.74	3.06	1.09	1.86	0.14	1.11	7.66	0	0	0
実施例2	92.64	3.00	1.09	1.85	0.14	1.30	0	0	0	17.86
実施例3	92.64	3.00	1.09	1.85	0.14	1.30	0	0	13.67	0
実施例4	91.91	2.98	1.08	1.84	0.14	0.92	0	0	14.71	0
実施例5	89.56	6.57	1.05	1.80	0.13	0.90	0	0	10.05	0
比較例1	96.59	0	1.13	1.38	0.14	0.77	7.73	7.73	0	0
比較例2	96.39	0	1.13	1.38	0.14	0.90	0	7.71	11.02	0

単位: mol% (但し、BaSnO₃、CaSnO₃、BaZrO₃、SrTiO₃については、それ以外の添加剤100molに対するmol数で表した。)

【0021】

【表2】

	誘電率(ϵ_s)	容量変化率(%)		寿命(hrs)
		-25℃	+85℃	
実施例1	16000	-37	-76	52
実施例2	16100	-34	-77	54
実施例3	20100	-11	-79	54
実施例4	16600	-19	-77	49
実施例5	8300	-1	-48	>300
比較例1	14400	-16	-86	46
比較例2	10500	-15	-79	51

【0022】

【発明の効果】以上述べたことから、本発明の強誘電体セラミック組成物は1200℃以下の温度で焼結可能で

あり、平坦な温度特性と室温付近で16000以上の高誘電率を有し、高信頼性である。また、温度特性の制御も容易である。したがって、本発明の強誘電体セラミッ

ク組成物を用いて積層セラミックコンデンサーを作成した場合、E I A J等のコンデンサー規格に対応した製品の設計が容易であり、かつ、小型・高容量で高信頼性の積層セラミックコンデンサーが安価に得られる。

【0023】これらのことは、積層セラミックコンデンサー用誘電体組成物として極めて有用であり、その産業的価値は大きいものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年2月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】第七成分のジルコン酸鉛を除くジルコン酸塩としてはジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム等が、スズ酸塩としてはスズ酸バリウム、スズ酸カルシウム等が、チタン酸バリウムを除くチタン酸塩としてはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム等が好ましい例として挙げられる。また、本発明で第二成分および、第七成分として添加する酸化物においては、ジルコン酸塩、スズ酸塩、チタン酸塩の通常の変換酸化物の形のものおよび、それらを構成する単独酸化物および／または変換酸化物を混合して添加することもできる。前記酸化物については水酸化物、炭酸塩などの無機酸塩や、砒酸塩、アルコキシドなどの有機塩等、焼結温度以下で分解して酸化物となるものならばいずれも使用できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【実施例1～4および比較例1～2】チタン酸バリウム、ジルコン酸鉛、酸化銅、酸化亜鉛、酸化マンガン、希土類酸化物として酸化サマリウム、および、スズ酸バリウム、スズ酸カルシウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムを表1に示す割合になるように正確に秤量し、純水を加え、湿式ボールミルにより混合した。混合物を充分乾燥、粗砕した後、アクリル樹脂をバインダーにトリクロロエタンを溶媒として、ボールメディアにジルコニアを使用しペーストを調製した。得られたペーストから、ドクターブレード法で厚み20μmのグリーンシートを作成し、スクリーン印刷法により有効層50層の積層コンデンサーを試作した。内部電極としてAg/Pd=70/30の材料を使用した。このチッ

プを脱バインダーした後、1100℃、6時間焼結した。次に外部電極として銀電極を焼き付け、電気特性を測定した。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】測定結果を表2に示した。比較例1では14000以上の誘電率が得られるが、容量変化率の温度依存性は大きく、+85℃ではJIS規格のF特性を満足しない。また、温度特性を改善した比較例2では、高い誘電率が得られない。これに対してジルコン酸鉛を添加した実施例1～4では温度特性は平坦になると同時に、16000以上の誘電率が得られる。さらに、特定量のジルコン酸鉛とジルコン酸バリウムの組み合わせによる実施例3では、F特性を満足する温度特性を有し、かつ、20000以上の誘電率が得られる。また、ジルコン酸鉛の添加量により温度特性をさらに平坦にし、E特性を満足する実施例5においても、誘電率は8000以上を維持する。信頼性については、155℃、100VDC負荷条件下においていずれも長寿命であり、高信頼性の積層コンデンサーが得られることがわかる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【発明の効果】以上述べたことから、本発明の強誘電体セラミック組成物は1200℃以下の温度で焼結可能であり、平坦な温度特性と室温付近で16000以上の高誘電率を有し、高信頼性である。また、温度特性の制御も容易である。したがって、本発明の強誘電体セラミック組成物を用いて積層セラミックコンデンサーを作成した場合、JIS等のコンデンサー規格に対応した製品の設計が容易であり、かつ、小型・高容量で高信頼性の積層セラミックコンデンサーが安価に得られる。